



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 197 48 229 A 1

(51) Int. Cl. 6:
C 02 F 1/46

(21) Aktenzeichen: 197 48 229.5
(22) Anmeldetag: 31. 10. 97
(43) Offenlegungstag: 6. 5. 99

- (71) Anmelder:
Dynamit Nobel GmbH Explosivstoff- und Systemtechnik, 53840 Troisdorf, DE
- (74) Vertreter:
Dr. Franz Uppena und Kollegen, 53840 Troisdorf

- (72) Erfinder:
Lechner, Peter Simon, Dr., 90522 Oberasbach, DE;
Redecker, Klaus, Dr., 90431 Nürnberg, DE;
Engelhardt, Tanja, Dipl.-Chem., 90419 Nürnberg, DE;
Koetzner, Stephan, Dipl.-Chem., 91056 Erlangen, DE; Nickel, Ulrich, Prof. Dr., 91058 Erlangen, DE; Wallner, Ernst, 91085 Weisendorf, DE;
Terrazas, Miguel Saloma, Prof. Dr., Delegacion Coyoacán, MX

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (54) Vorrichtung und Verfahren zur Behandlung von Nitrophenolen und Nitroresorcinen in Abwässern
- (57) Die Erfindung betrifft eine Entsorgungsvorrichtung zur elektrochemischen Aufbereitung von nitrophenolhaltigen und/oder nitroresorcinhaltigen Abwässern, bei der in einem Gehäuse ein Abwasserzu- und -ablauf sowie Elektroden angebracht sind, die mit den Polen einer Gleichstromquelle verbunden sind, sowie ein Verfahren zur elektrochemischen Aufbereitung von nitrophenolhaltigen und/oder nitroresorcinhaltigen Abwässern.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Entsorgungsvorrichtung zur elektrochemischen Aufbereitung von nitrophenolhaltigen und/oder nitroresorcinhaltigen Abwässern, bei der in einem Gehäuse ein Abwasserzu- und Ablauf sowie Elektroden angebracht sind, die mit den Polen einer Gleichstromquelle verbunden sind, sowie ein Verfahren zur elektrochemischen Aufbereitung von nitrophenolhaltigen und/oder nitroresorcinhaltigen Abwässern.

Polynitrophenole werden nicht nur im Oberflächen- und Grundwasser sowie im Meer, sondern selbst in der Luft und im Regenwasser nachgewiesen (Shackelford, W.M.; Keith, L.H.: Frequency of Organic Compounds Identified in Water, (1976), EPA-600/4-70062, Athens GA USA). Die toxische Wirkung von Nitroaromaten im Organismus beruht auf der Methämoglobinbildung durch Oxidation von Eisen(II) im Hämoglobin zu Eisen(III), die zu einer Methämoglobinämie führt. Langzeitschäden können im zentralen Nervensystem, in der Leber und den Nieren auftreten. Des Weiteren stehen diese Verbindungsklassen im Verdacht, carcinogene Wirkung zu haben (Birgerson, B.; Sterner, O.; Zimerson, E.: Chemie und Gesundheit, S. 127, Verlag Chemie, Weinheim 1988). Problematisch ist neben der Toxizität von Nitrophenolen und Nitroresorcinen aber auch ihre hohe Wasserlöslichkeit und ihre intensive Färbung. Bei der Aufbereitung derartiger Abwässer ist daher neben der Entgiftung auch auf eine möglichst vollständige Entfärbung zu achten.

Im Stand der Technik sind bereits verschiedene Verfahren als Möglichkeiten zur Entsorgung von mit Nitrophenolen und Nitroresorcinen belasteten Abwässern vorgeschlagen worden und im praktischen Einsatz.

Biologische Verfahren zur Beseitigung einiger Nitrophenole sind entwickelt worden (O'Connor O. A.; Young, L. L.: Toxicity and anaerobic biodegradability of substituted phenols under methanogenic conditions, Environmental Toxicology and Chemistry 8, 853-862 (1989)). Nachteilig an diesen Verfahren ist die Störanfälligkeit der eingesetzten Bakterienstämme gegenüber jahreszeitlichen und klimatischen Schwankungen. Auch eine variable Zusammensetzung der Abwässer – bedingt durch den Produktionsprozeß – beeinflußt die Reinigungsleistung der biologischen Reaktoren. Teilweise versagt diese Reinigungsmethode auch oder benötigt unverhältnismäßig viel Zeit, so daß sehr große wartungsintensive biologische Becken nötig sind.

Verhältnismäßig einfach ist eine Entfernung von Nitrophenolen und Nitroresorcinen mit Aktivkohle (Lipphardt, G.: Sauberes Wasser – technische Möglichkeiten, wirtschaftliche Konsequenzen, Chem.-Ing.-Tech. 54, Nr. 4, 279-286 (1982)) oder Ionenaustauschern. Allerdings wird lediglich eine Verschiebung des Problems hin zu einer kostenintensiven Aufkonzentrierung und anschließender Deponierung oder Verbrennung erreicht.

Die naßchemische Reduktion der Nitrophenole durch z. B. Wasserstoffperoxid und Eisensalze ist im Prinzip möglich, aber aufgrund des hohen Chemikalienverbrauchs bzw. von pH-Wert-Änderungen ökologisch und ökonomisch meist nicht vertretbar.

Die oxidative Beseitigung von Abwässern, die mit Schwermetallen und Organika belastet sind, kann durch den Einsatz von UV-Licht in Kombination mit Ozon (EP 0 039 819) oder Wasserstoffperoxid erfolgen. Allerdings ist durch die zumeist sehr intensive Färbung der Abwässer beim direkten Abbau von Nitrophenolen und Nitroresorcinen durch UV/Ozon bzw. UV/Wasserstoffperoxid ein sehr geringer Wirkungsgrad gegeben.

Elektrochemische Verfahren werden bereits zur Schadstoffreduzierung vor allem im Bereich metallhaltiger Ab-

wässer eingesetzt. Durch reduktive Arbeitsweise erfolgt hierbei eine selektive Abscheidung der Metalle. Auch organische Schadstoffe können elektrochemisch sowohl oxidativ als auch reduktiv behandelt werden. Durch eine direkte

- 5 Umsetzung an den Elektroden sowie durch elektrochemisch gebildete reaktive Moleküle (nascierender Wasserstoff (reduktiv) bzw. OH-Radikale (oxidativ)) kann im Prinzip ein breites Wirkungsspektrum erreicht werden. Eine spezifische, effektive sowie wirtschaftliche Umsetzung bestimmter Inhaltsstoffe wird jedoch meist nicht erzielt. Dennoch sind einige Elektrolyseverfahren im Wasser- und Abwasserbereich eingesetzt worden (DE 43 30 518 A1; DE 44 14 264 A1).

- Neben dem Zusatz von Chemikalien stellen der komplexe 15 (DE 43 30 518 A1; DE 44 14 264 A1) und wenig variable (DE 44 14 264 A1) Aufbau der benötigten Elektrolysemodule sowie die meist erforderliche, nachgeschaltete UV/Naßoxidationsstufe (DE 43 30 518 A1; DE 44 14 264 A1) zur vollständigen Schadstoffreduzierung erhebliche Nachteile dar.

Bei der Ausarbeitung halogenidhaltiger Abwässer ist eine Separierung von Anoden- und Kathodenraum mittels ionenselektiven Membranen nötig, um eine Bildung von organischen Halogenverbindungen zu vermeiden. Der Einsatz von Membranen (DE 43 30 518 A1) führt jedoch häufig zu einer eingeschränkten mechanischen und thermischen Stabilität sowie Anfälligkeit gegenüber Mikroorganismen und Verstopfung durch Schwebstoffe.

Im Bereich der Nitrophenole und Nitroresorcine gibt es bisher keine effektiv arbeitende Elektrolysevorrichtung in Hinsicht auf einen schnellen und vollständigen Abbau.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung einer Vorrichtung und eines Verfahrens, mit dem die Nachteile der im Stand der Technik beschriebenen Vorrichtungen und Verfahren beseitigt werden können.

Gelöst wurden die der Erfindung zugrundeliegende Aufgaben mit den Merkmalen des Anspruchs 1, bzw. mit den Merkmalen des Verfahrensanspruchs 11. Vorzugsweise Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen charakterisiert.

Die erfindungsgemäßen Lösungen seien:

- a) eine modulare Entsorgungsvorrichtung sowie
b) ein effektives Behandlungsverfahren zum Abbau von Nitrophenolen und/oder Nitroresorcinen in industriellen Abwässern zu biologisch abbaubaren Verbindungen ohne Zusatz von Chemikalien vor.

Die erfindungsgemäße Lösung stellt eine modulare Entsorgungsvorrichtung bereit, die aus mindestens einem Elektrolysebecken (Zellmodul) mit Zu- und Ablauf und einer sandwichartigen Anordnung von Elektroden besteht, die mit den Polen einer Gleichstromquelle verbunden sind. Um eine ausreichende Durchmischung der zu behandelnden Lösung zu gewährleisten, wird Druckluft durch die Lösung gelöst. Die Druckluft wird dabei vorzugsweise am Zellboden zugeführt. Die Vorrichtung kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich (Batchbetrieb) betrieben werden. Eine Anpassung der modularen Entsorgungsvorrichtung an die einsatzspezifischen (Leistung/Platzbedarf) Bedingungen kann durch Variation der Größe eines Einzelmoduls sowie durch Verschalten einzelner Zellmodule (parallel oder seriell) vorgenommen werden.

Die Erfindung findet Anwendung bei der Entsorgung von mit Nitrophenolen und/oder Nitroresorcinen belasteten Abwässern, die als Edukte, Produkte oder Zwischenstufen enthalten sein können, insbesondere im Bereich der Sprengstoff herstellenden und verarbeitenden Industrie.

Ersinnungsgemäß wird in einem Elektrolysemodul eine sehr große Kathodenoberfläche einer im Vergleich dazu geringen Anodenoberfläche in einer sandwichartigen Anordnung gegenübergestellt. So wird in an sich bekannter Weise durch direkte Elektronenzufuhr und teilweise über naszierenden Wasserstoff eine Reduktion der Nitrogruppen zu den entsprechenden Aminen erreicht. Im zweiten Schritt werden die an der Kathode gebildeten Produkte oxidativ – im Falle von 2,4,6-Trinitroresorcin unter Ringspaltung – in biologisch abbaubare Verbindungen überführt (Schema 1).

Das Modul ist vorzugsweise mit parallel zu den Elektroden angeordneten Luftdüsen versehen, durch die eine Durchmischung des Abwassers mittels Druckluft stattfindet.

Die erfindungsgemäße Entsorgungsvorrichtung kann sowohl als Einzelmodul als auch in Form einer Kaskadenanlage einen diskontinuierlichen bzw. kontinuierlichen Betrieb im stationären Einsatz vorsehen.

Die erfindungsgemäße, auf elektrochemische Vorgänge basierende Entsorgungsvorrichtung bildet das Kernstück des erfindungsgemäßen elektrochemischen Verfahrens zur Aufbereitung von Nitrophenolen und Nitroresorcinen in Abwässern.

In Abb. 1 ist ein elektrochemisches Einzelmodul in der Seitenansicht, in Abb. 2 in der Schrägangsicht und in Abb. 3 in der Aufsicht dargestellt. In einem quaderförmigen Gehäuse sind nebeneinander großflächige, rechteckige Kathoden und draht- bzw. stabförmige Anoden angeordnet. Die Kathoden können dabei im Abstand von 1–5 cm angeordnet sein. Die Anoden haben einen Abstand von 2–8 cm voneinander. Als Kathoden werden kohlenstoffhaltige Materialien, vorzugsweise Kohlenstoffhartfilzplatten und/oder Kohlefaser-Verbundwerkstoffe (CFC) eingesetzt. Als Anodenmaterial wird platiniertes Titan in Draht- oder Stabausführung verwendet.

Die Elektroden werden oberhalb des Flüssigkeitsspiegels mit den Polen einer Gleichspannungsquelle verbunden. Die Elektrolyse findet in einem Spannungsbereich von 8–20 Volt statt. Die Durchmischung des Abwassers erfolgt vorzugsweise mittels Druckluft, die unten an die Kathoden herangeführt wird. Durch den Boden oder eine Seite in der Nähe des Zellbodens wird die Reaktionslösung zugeführt, der Ablauf wird durch ein Steigrohr oder einen analogen Überlauf geregelt. Durch diese Konstruktionsweise wird eine serielle Kopplung mehrerer Elektrolysemodule zu einer Kaskade, die parallel mit weiteren Kaskaden verschaltet werden kann, möglich (Abb. 4). Dabei befinden sich in einer Kaskade durch aufeinander abgestimmte Zu- und Abläufe an den elektrochemischen Zellmodulen keine bewegten Teile (z. B. Pumpe) im Abwasserstrom.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann durch ein Regel- und Analysenmodul (Schema 2) ergänzt werden. Dies beinhaltet beispielsweise zur Verfolgung des elektrochemischen Abbaus von Nitrophenolen und Nitroresorcinen eine pH- und Leitfähigkeitsmessung, einen Trübungsmesser und optische Sensoren. Zusätzlich können auch Sonden zur CSB-Messung eingesetzt werden.

Durch geeignete Dimensionierung der einzelnen Zellmodule und gegebenenfalls durch serielle und/oder parallele Verschaltung kann die Anlage den Erfordernissen entsprechend an den Abwasserdurchsatz, die Schadstoffkonzentration und den Schadstofftyp angepasst werden.

Die erfindungsgemäße Entsorgungsvorrichtung weist gegenüber den im Stand der Technik bekannten Vorrichtungen eine Reihe von Vorteilen auf.

Überraschenderweise wird die Effizienz der Aufbereitung von mit Nitrophenolen und/oder Nitroresorcinen belasteten Abwässern durch die erfindungsgemäße Vorrichtung deutlich gesteigert: im Gegensatz zu einem 30–40% Abbau des

Hauptbestandteil 2,4,6-Trinitroresorcin in einer bekannten, mit Stahlelektroden ausgestatteten Elektrolyseanlage, wird in der erfindungsgemäßen Vorrichtung eine Abbauleistung für diese Verbindung im Abwasser größer 95% erreicht.

5 In grundlegenden Arbeiten (Sahiri, T., Dissertation, (1995); Neubauer, K., Dissertation (1994)) zur Aufbereitung von Nitrophenolen und Nitroresorcinen war die Möglichkeit eines technischen Einsatzes der elektrochemischen Zellen unter Verwendung von kostenintensiven Platinanoden und

10 von Kohlenstoffweichvlies als Kathodenmaterial aufgrund schlender mechanischer Stabilität, geringer Standzeit sowie schwieriger bzw. nicht möglicher Reinigung der Kathoden nicht gegeben. In der erfindungsgemäßen Vorrichtung werden mechanisch stabilere, kostengünstigere und leicht zu

15 reinigende Elektrodenmaterialien mit deutlich höherer Standzeit eingesetzt. Weiterhin ist ein quasi-kontinuierlicher Einsatz eines Einzelmoduls als Stand-Alone- oder von mehreren Modulen als Kaskadensystem möglich.

Im Gegensatz zu früheren Arbeiten, die den Einsatz von

20 Pumpen vorsahen (Sahiri, T., Dissertation, (1995); Neubauer, K., Dissertation (1994)), erfolgt im elektrochemischen Einzelmodul eine Durchmischung des Abwassers unter Verwendung von Druckluft. Somit entfallen bewegliche Teile, die korrosions- bzw. abrasionsanfällig sind. Eine Reduktion des in der Druckluft vorhandenen Sauerstoffs findet unter den Betriebsbedingungen nur im untergeordneten Maße statt.

Das erfindungsgemäße, elektrochemische Verfahren zeichnet sich besonders durch den sehr spezifischen Abbau

30 der Nitrophenole und/oder Nitroresorcine aus, der durch das gewählte Kathoden – Anoden-Oberflächenverhältnis von 10 : 1–40 : 1 erreicht wird. Weiterhin ist durch die hohe Spezifität und die Optimierung des Elektrolysemoduls in Bezug auf die Abbaudauer, die umzusetzende Abwassermenge und die mechanische Stabilität der Elektroden ein

35 geringerer Energiebedarf bei der Aufbereitung von nitrophenol- und/oder nitroresorcinhaltigen Abwässern nötig.

Durch die hohe Wasserstoffüberspannung am gewählten Kathodenmaterial wird eine parallele Wasserstoffentwicklung, die unerwünscht und Energie zehrend ist, weitgehend vermieden. Aufgrund der besonderen Struktur des verwendeten Kathodenmaterials wird der Elektronentransfer zur Bildung der gewünschten Amine (Schema 1) in einem Schritt erreicht, d. h. das Schadstoffmolekül verbleibt bis

40 zur vollständigen Reduktion in Elektrodennähe. Zusätzlich werden hierdurch mehrere und somit zeitintensive Diffusionsvorgänge durch einen einzigen ersetzt. Als weitere Folge davon kommt es nicht zu unerwünschten Kupplungsreaktionen von partiell reduzierten Schadstoffmolekülen und einem

45 damit erschwerten Abbau. Die Elektrolyse gewinnt hierdurch deutlich an Effizienz.

Bei den bisher verwendeten Stahlelektroden kommt es zu einer vermehrten Entwicklung von Wasserstoff. Bevorzugt wird hier das Schadstoffmolekül in vielen kleinen Stufen

50 durch den entstehenden Wasserstoff in der Lösung zum Amin reduziert. Der Abbau verläuft daher sehr zeitintensiv, energieaufwendig und unvollständig.

Durch die sandwichartige Anordnung der Elektroden und der Wahl des Elektrodenmaterials ist eine leichte Reinigungsmöglichkeit der Zellmodule durch separates Herausnehmen der formstabilen Elektroden gegeben.

Auf einen Chemikalienzusatz zur pH-Werteinstellung und für einen effektiveren Abbau der Schadstoffe kann überraschenderweise verzichtet werden, da das Abwasser

60 im Bereich der Sprengstoffindustrie eine ausreichend hohe Leitfähigkeit und einen pH-Wert von 6–9 aufweist.

Durch die Modulbauweise ist eine leichte Integration in bestehende Abwasserreinigungsanlagen möglich.

Dic Abbildungen zeigen:

Abb. 1 einen schematischen Längsschnitt durch die erfindungsgemäße Vorrichtung

- a: Anoden
- b: Kathode
- c: Stromzuführung für die Anoden
- d: Stromzuführung für die Kathoden
- e: Zulauf
- f: Ablauf
- g: Druckluftzufuhr

5

10

Abb. 2 eine schematische Schrägangsicht auf die erfindungsgemäße Vorrichtung:

- a: Anoden
- b: Kathoden
- c: Stromschiene für Anoden
- d: Stromschiene für Kathoden
- e: Zulauf
- f: Ablauf
- g: Elektrolysebecken

15

Abb. 3 eine schematische Aufsicht auf die erfindungsgemäße Vorrichtung

20

- a: Anode
- b: Kathode
- c: Zulauf
- d: Ablauf
- e: Luftdüsen zur Durchmischung des Abwassers
- f: Behälter

25

Abb. 4 einen schematischen Aufbau einer Kaskadenanlage durch serielle Anordnung von Einzelmodulen, erweiterbar durch Parallelschaltung

30

Schema 1 schematischer Reaktionsverlauf des Abbaus von Nitrophenolen, schematischer Reaktionsverlauf des Abbaus von Nitroresorcinen am Beispiel von 2,4,6-Trinitroresorcin
Schema 2 Fließschema einer Anlage zur Aufbereitung nitrophenolhaltiger und nitroresorcinhaltiger Abwässer aus der Sprengstoff herstellenden und verarbeitenden Industrie

35

Patentansprüche

1. Entsorgungsvorrichtung zur elektrochemischen Aufbereitung von nitrophenolhaltigen und/oder nitroresorcinhaltigen Abwässern, bei der in einem Gehäuse ein Abwasserzu- und Ablauf sowie Elektroden angebracht sind, die mit den Polen einer Gleichstromquelle verbunden sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Entsorgungsvorrichtung modular aufgebaut ist und aus mindestens einem Elektrolysebecken (Zellmodul) mit einer sandwichartigen Anordnung von Elektroden besteht.
2. Entsorgungsvorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit parallel zu den Elektroden angeordneten Luftdüsen versehen ist, durch die eine Durchmischung des Abwassers mittels Druckluft stattfindet.
3. Entsorgungsvorrichtung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine sehr große Kathodenoberfläche einer im Vergleich dazu geringen Anodenoberfläche in einer sandwichartigen Anordnung gegenübersteht.
4. Entsorgungsvorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion der Nitrogruppen zu den entsprechenden Aminen durch direkte Elektronenzufuhr und teilweise über naszierenden Wasserstoff erfolgt.
5. Entsorgungsvorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathoden aus kohlenstoffhaltigen Materialien und die Anoden aus platiniertem Titan in Draht- bzw. Stabausführung

bestehen.

6. Entsorgungsvorrichtung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathoden aus Kohlenstoffhartfilz oder Kohlefaserverbundwerkstoff (CFC) bestehen.

7. Entsorgungsvorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Kathoden- zur Anodenoberfläche in einem Bereich von 10 : 1-40 : 1 ist.

8. Entsorgungsvorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand zwischen Kathode und Anode zwischen 1 und 5 cm beträgt.

9. Entsorgungsvorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand zwischen den Anoden zwischen 2 und 8 cm beträgt.

10. Entsorgungsvorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine serielle Kopplung von Einzelmodulen zu einer Kaskade sowie eine parallele Kopplung einzelner Kaskaden ohne Einsatz von Pumpen aufweist.

11. Verfahren zur elektrochemischen Aufbereitung von nitrophenolhaltigen und/oder nitroresorcinhaltigen Abwässern, dadurch gekennzeichnet, daß das Abwasser in einer Entsorgungsvorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 behandelt wird, wodurch ein Abbau der Schadstoffe zu biologisch abbaubaren Verbindungen erfolgt und eine Entfärbung der Abwässer erreicht wird.

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

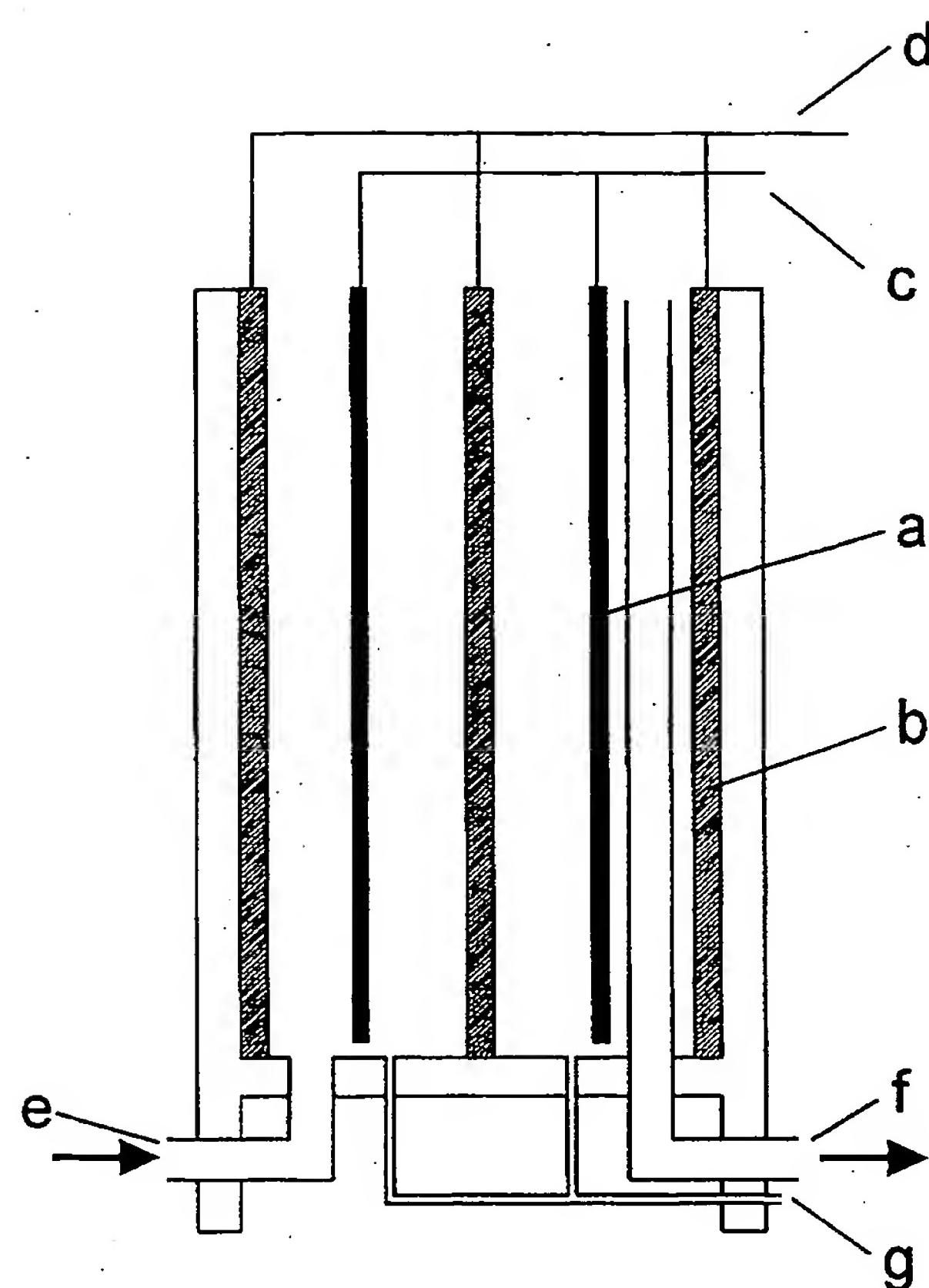


Abb. 1:

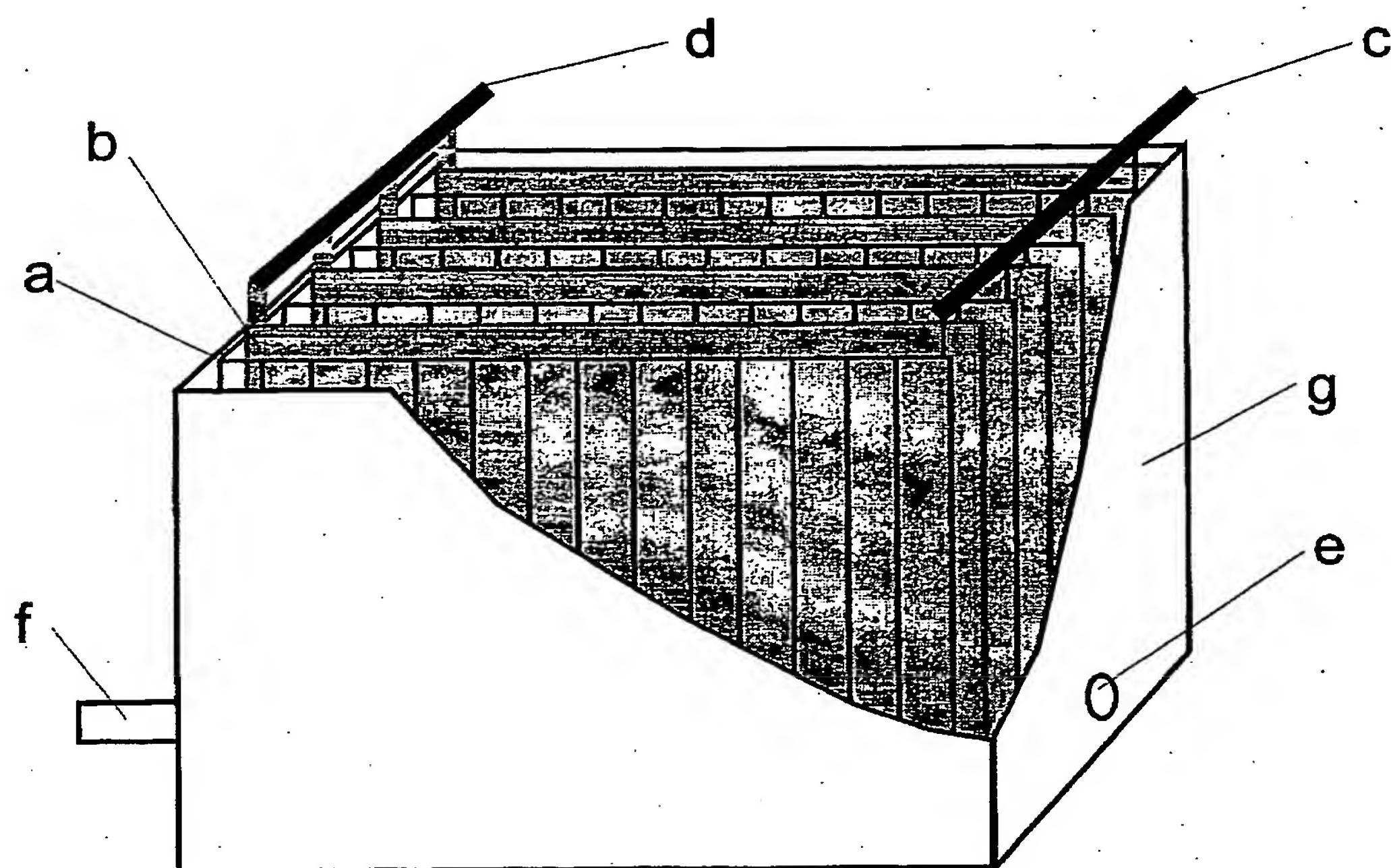


Abb. 2:

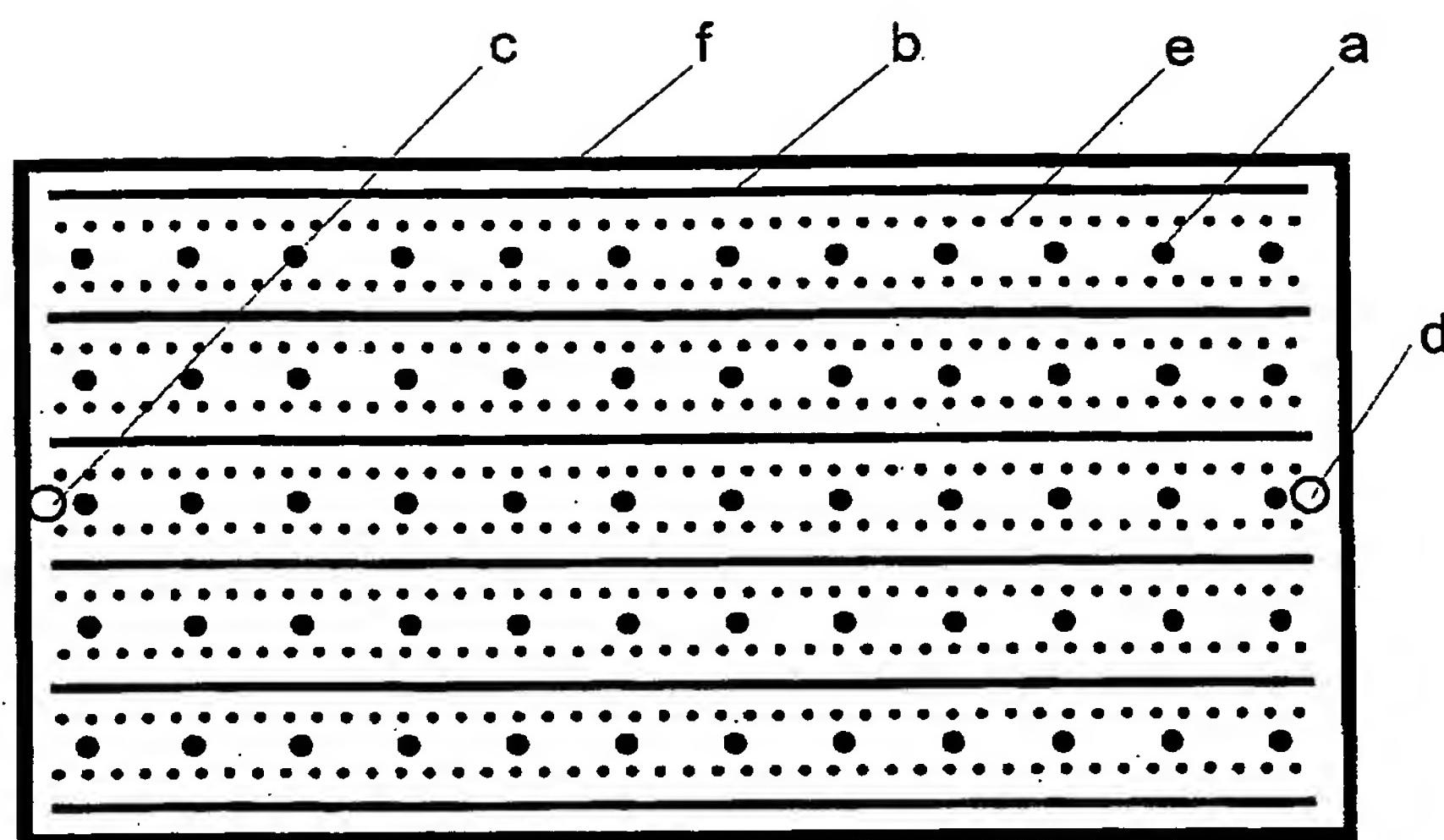


Abb. 3:

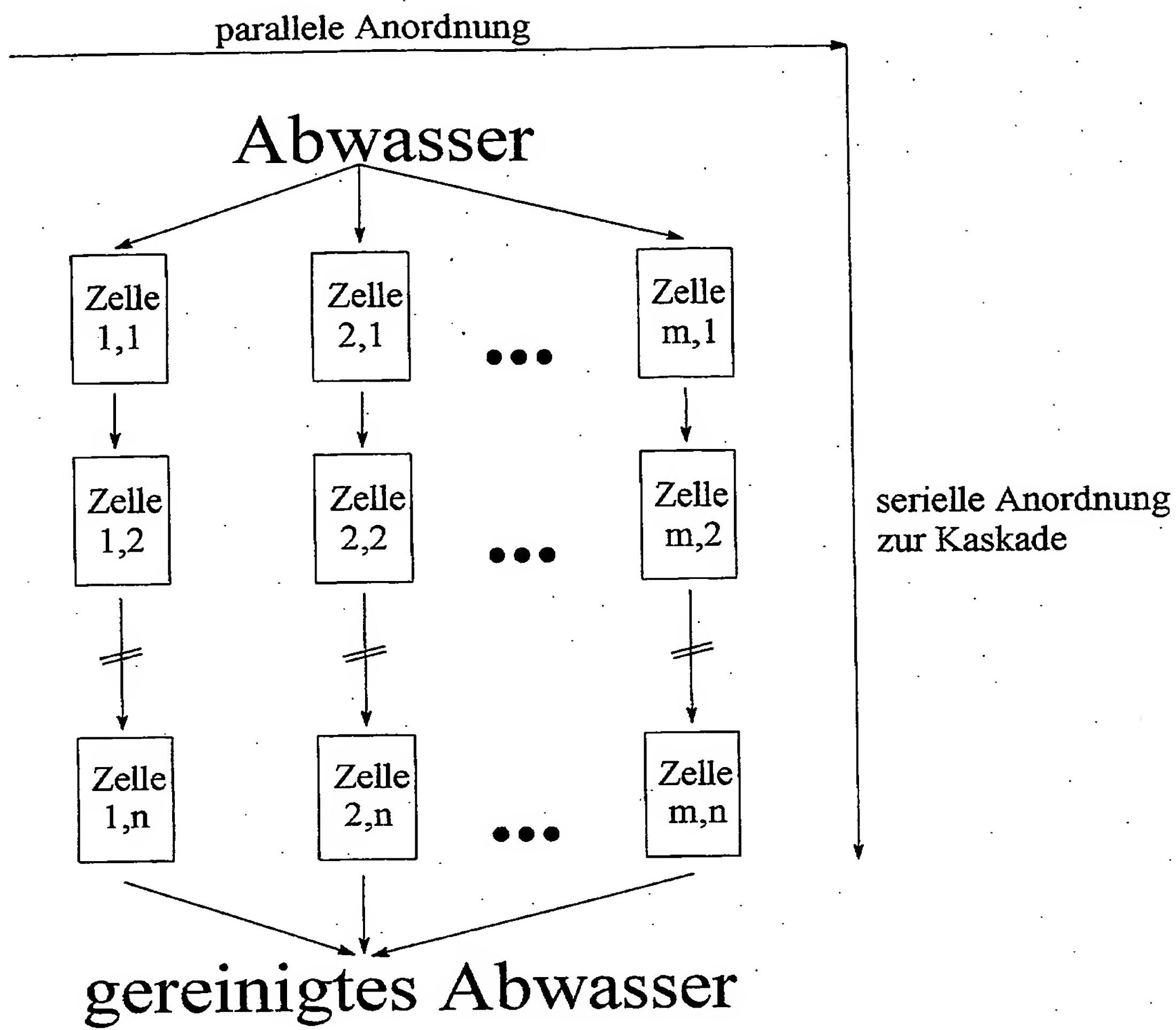
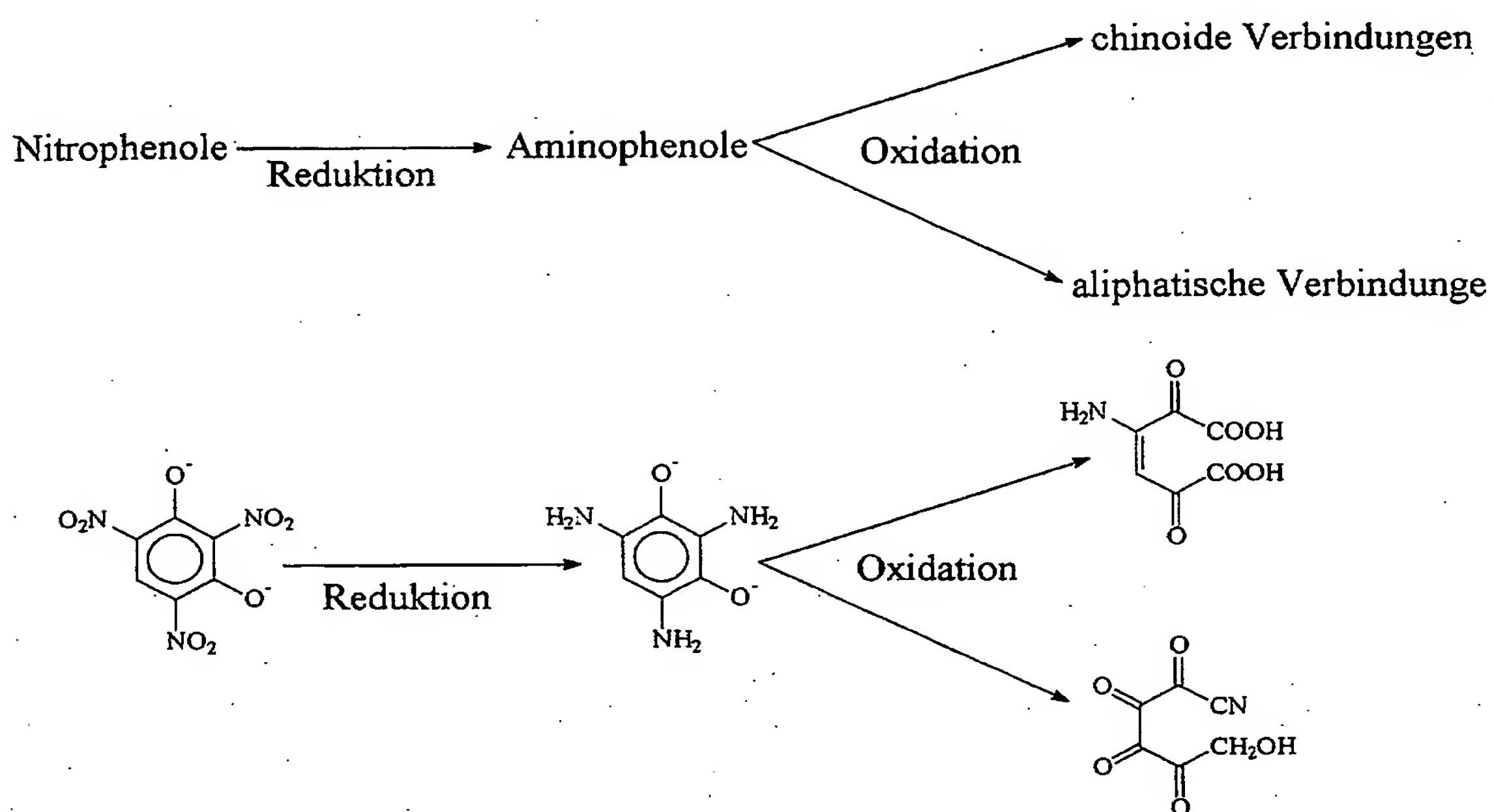
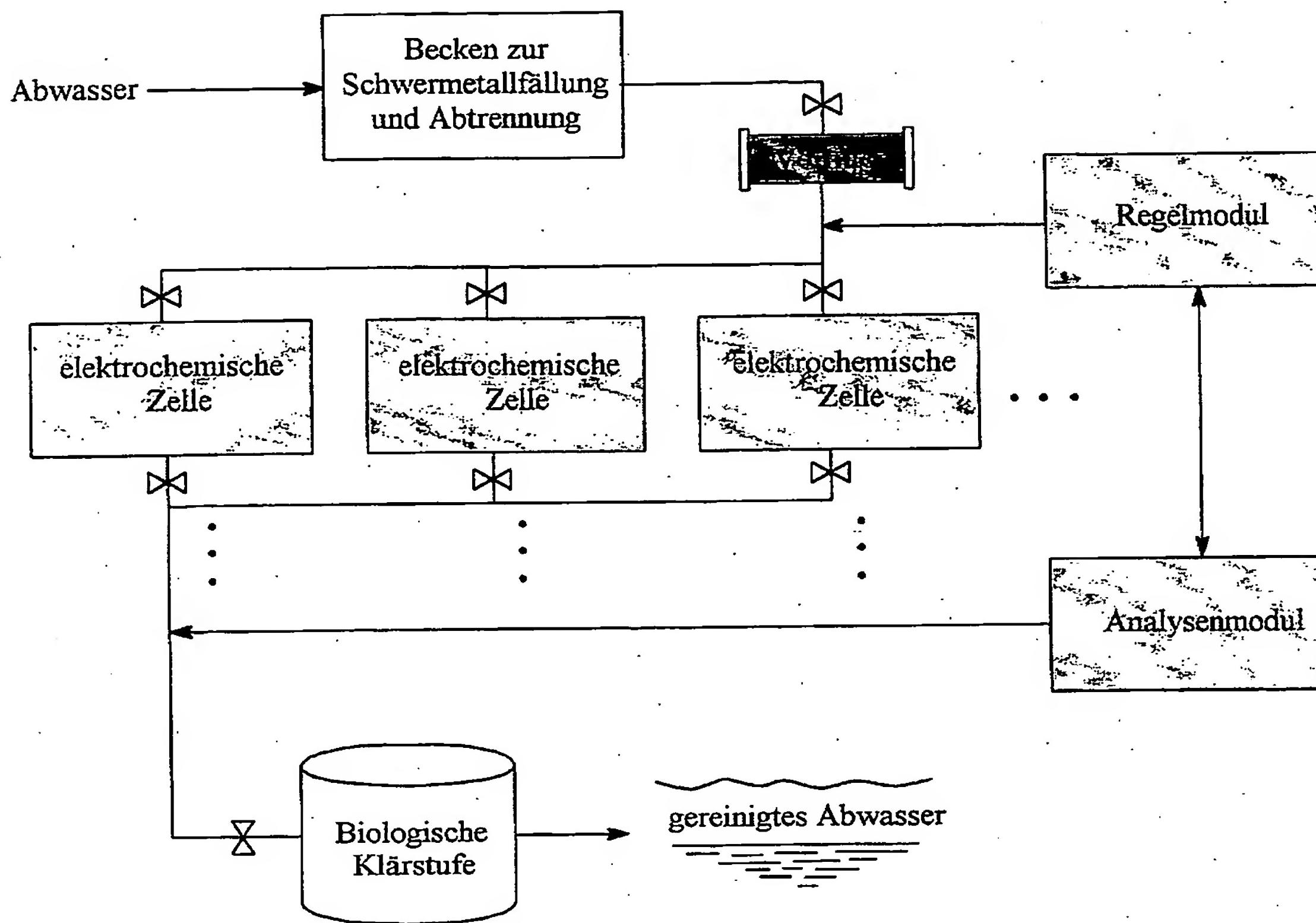


Abb. 4:



Schema 1:

**Schema 2:**